

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-119614

(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.Cl.

C01B 31/08
H01G 9/058

(21)Application number : 06-252061

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 18.10.1994

(72)Inventor : OKUYAMA KOHEI
MATSUURA KAZUSHI
TAKEDA YOSHITAKA
YOSHINO YOSHIO

(54) ACTIVATED CARBON, ITS PRODUCTION AND ELECTRODE FOR ELECTRIC-DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the specific surface of mesopore region necessary to a large-capacity capacitor, to decrease the specific surface of a micropore region and to efficiently utilize the specific surface by specifying the pore distribution obtained from a nitrogen adsorption isotherm.

CONSTITUTION: At least one kind of carbonaceous material among coal, coconut shell, sawdust, resin, etc., is carbonized at $\geq 300^{\circ}\text{C}$ to obtain a granular, granulated or powdery carbonaceous material. The carbonaceous material is activated with steam at $\geq 900^{\circ}\text{C}$ to obtain the material with the specific surface of $\geq 20\text{m}^2/\text{g}$; pore diameter controlled to $\geq 1000\text{m}^2/\text{g}$ and its ratio to the total specific surface to ≥ 0.30 . The activated material is further activated at $400\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ with an alkali metal hydroxide such as KOH and NaOH and an alkaline-earth metal hydroxide as the activator to obtain the activated carbon. When the activated carbon is formed into a capacitor, etc., a binder such as polytetraethylene resin is added by one to several % and mixed, and the mixture is press-formed. When an electrode is formed, a conductive material such as conductive carbon black is added to decrease the resistance of the electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3446339

[Date of registration] 04.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-119614

(43)公開日 平成8年(1996)5月14日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/08	Z			
	A			
H 0 1 G 9/058		9375-5E	H 0 1 G 9/ 00	3 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)				

(21)出願番号 特願平6-252061

(22)出願日 平成6年(1994)10月18日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 奥山 公平

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 松浦 一志

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 竹田 由孝

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性炭、その製造方法及び電気二重層キャパシター用電極

(57)【要約】

【目的】 メソポア領域の比表面積を大きくした活性炭を得る。

【構成】 窒素吸着等温線から求める細孔分布において、細孔直径20Å以上の比表面積が1000m²/g以上で、且つこれと全比表面積との比が0.45以上であることを特徴とする活性炭。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素吸着等温線から求める細孔分布において、細孔直径20 Å以上の比表面積が1000 m² / g以上で、且つこれと全比表面積との比が0.45以上であることを特徴とする活性炭。

【請求項2】 炭素質原料を水蒸気賦活した後の細孔直径20 Å以上の比表面積と全比表面積との比が0.30以上であるものをさらにアルカリ賦活することにより請求1記載の活性炭を得ることを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項3】 炭素質原料を炭化した後、酸化処理し、さらにアルカリ賦活することにより請求項1記載の活性炭を得ることを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項4】 炭素質原料が石炭であることを特徴とする請求項2又は3記載の活性炭の製造方法。

【請求項5】 請求項1記載の活性炭を電極の一部に使用することを特徴とする電気二重層コンデンサー用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明、特定の物性を有する活性炭、例えば上水用、排水処理用、食品精製用、キャパシター用等に好適に用いられる活性炭に係るものである。

【0002】

【従来の技術】現在、機能性をさらに向上させた活性炭が要求されつつあるが、上記用途に使用される活性炭は、未だ充分な物性を満たすものは得られていない。特に、電気二重層コンデンサーは、電気二重層キャパシターとも呼ばれ、近年、バックアップ電源、補助電源等として注目を浴びている。特に多孔性炭素である活性炭を分極性電極とした電気二重層キャパシターは、性能が優れているため、エレクトロニクス分野の発展と共に、需要も急成長している、といわれている。また、最近では、従来のメモリーバックアップ電源等の小型品に加え、モーター等の補助電源に使われる様な大容量の製品の開発も行われている。

【0003】電気二重層キャパシターの原理は古くから知られているが、実用的に使われ始めたのは比較的最近である。電気二重層キャパシターの静電容量は、主に、電気二重層が形成される分極性電極の表面積、単位面積当たりの電気二重層容量や電極の抵抗等により、支配されるが、とくに電気二重層を形成する電解液中のイオンの大きさとの関係が重要であることはこれまでに知られている。

【0004】具体的には、有機溶媒系といわれるアンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどを利用したキャパシターは、窒素吸着等温線から求める細孔分布における細孔直径20 Å以上の比表面積部分が静電容量に関与しているといわれており、さらに硫酸水溶液を溶媒とする水溶液系キャパシターでも、高電流密度、低温での性

能は20 Å以上の比表面積部分が静電容量に寄与していると考えられている。

【0005】従来、活性炭の比表面積の増加は、水蒸気、薬品等による賦活処理によって行われてきたが、電気二重層キャパシターに用いられる活性炭は、ある特定の細孔直径以上の比表面積を利用するため、効率的な細孔分布をもつ活性炭が望まれてきた。すなわち、電気二重層キャパシター等に好適に用いられる活性炭の性能向上の鍵は、窒素吸着等温線から求める細孔分布における細孔直径20 Å以上の比表面積部分が多い活性炭を、いかに効率よく製造するかにある。

【0006】従来より、活性炭を高比表面積化して、二重層容量の増加を図ってきたが、一般的には高比表面積活性炭は、ミクロポアが多いが20 Å以上のメソポアが少なく、賦活を進めることによってメソポアが増大するものの、全比表面積が減少する傾向にあった。このため、大容量キャパシターとして必要なメソポア領域の比表面積を大きく、且つ性能に対して寄与度の低いミクロポア領域が徹底的に小さくて、効率的な表面積の利用を果たした活性炭はこれまでに無かった。例えば、通常、高比表面積活性炭は石炭、ヤシガラ、オガクズなどの炭素質原料を薬品賦活などすることによって得られ、その全比表面積は3000 m² / gを越すものも得られている。これらのうちあるものは、窒素吸着等温線から求める細孔分布において、細孔直径20 Å以上の比表面積は1400 m² / g程度のものであるが、キャパシター用活性炭として使用した場合、性能に対して寄与度の低いミクロポア領域も存在するため、容量換算の性能は満足 of いくものでは無かった。

【0007】また、石炭などの炭素質原料を水蒸気賦活したり、薬品賦活したりして得られる通常の賦活法では高比表面積の活性炭は得られるものの、窒素吸着等温線から求める細孔分布において、細孔直径20 Å以上のメソポアといわれる比表面積は賦活度をコントロールしても1000 m² / g程度で、しかも細孔直径20 Å以上の比表面積と全比表面積との比はかなり小さかった。

【0008】さらに、同様の賦活を何回も繰り返すことにより、細孔分布はマクロポア側に移っていくが、何回も繰り返すため、経済的に難があり、また細孔直径20 Å以上の比表面積は一時的に増加するものの、全比表面積との比はやはり小さく充分な樹脂は得られなかった。これらの諸点を鑑みると、従来の活性炭では大容量キャパシタに用い得るものは見いだされていないと言え、新しい概念で細孔分布を設計、製造することが必要と考えられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、大容量キャパシターに適する活性炭を作るには、既存の考え方により賦活を過度に進めて高比表面積にし、且つ有用なメソポアの発達を促すことは不可能であった。そこ

で、本発明の目的は、大容量キャパシターとして必要なメソポア領域の比表面積を大きく、且つ性能に対して寄与度の低いマイクロポア領域を徹底的に小さく、効率的な表面積の利用を果たした活性炭を得ることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、大容量キャパシターとして必要な、窒素吸着等温線から求める細孔分布において、細孔直径20 Å以上のメソポアといわれる比表面積が大きく、且つ性能に対して寄与度の低いマイクロポア領域を徹底的に小さく、効率的な表面積の利用を果たした活性炭を得べく、細孔分布をコントロールする方法を検討した結果、窒素吸着等温線から求める細孔分布において、細孔直径20 Å以上の比表面積が1000 m²/g以上、好ましくは1000~2500 m²/gであり、且つこれと全比表面積との比が0.45以上であることを特徴とするこれまでにない細孔分布をもつ活性炭を見出した。

【0011】そして、このような特定の物性を満たす活性炭は、例えば炭素質原料を水蒸気賦活した後の細孔直径20 Å以上の比表面積と全比表面積との比が0.30以上であるものをさらにアルカリ賦活する、あるいは炭素質原料を炭化した後、酸化処理し、さらにアルカリ賦活する事により得ることができる。本発明において水蒸気賦活される炭素質原料は、具体的には、水蒸気賦活処理により細孔が形成するものであれば特に限定されるものではない。例えば、石炭、やしがら、おがくず、樹脂、石炭コークス、石炭タール、石油ピッチ、カーボンファイバー、カーボンブラック等の炭素質のいずれのものを用いてもよく、これらの少なくとも1種を使用することができる。好ましくは、石炭、やしがら、おが屑、樹脂を300℃以上で炭化したものが望ましい。形状としては特に制限はないが、通常、粒状、顆粒状、粉状が用いられる。

【0012】水蒸気賦活の方法としては、通常の活性炭の賦活方法であり、水蒸気の存在下で900℃以上の温度で行われる。水蒸気賦活することにより炭素質物質が低抵抗化し、これをさらにアルカリ金属水酸化物で賦活した後の炭素質も低抵抗なものとなるため、静電性能が向上すると考えられる。また、水蒸気賦活後の窒素吸着等温線から求める細孔分布において、細孔直径20 Å以上の比表面積と全比表面積の比はとくに0.30以上のものが本発明の活性炭を得るために好ましい。

【0013】本発明では、水蒸気賦活後、更にアルカリ賦活する。この際のアルカリ賦活剤としては、アルカリ金属の水酸化物、例えばKOH、NaOH等、また、アルカリ土類金属の水酸化物、例えばBa(OH)₂等があるが、なかでもKOH、NaOHが好ましい。アルカリ賦活する時の条件は、用いる水蒸気賦活物により異なるため、一概には言えないが例えばKOHを用いた場合には温度400~1000℃、好ましくは550℃~8

00℃である。接触時間も、昇温速度、処理温度に応じて適宜選定すればよいが、550℃~800℃で1秒~数時間、好ましくは1秒~1時間が好ましい。

【0014】賦活剤は、通常水溶液の状態として用いられ、温度としては通常10~90%程度、好ましくは40~50%が採用されるが、水溶液とせず、そのまま使用することも可能である。賦活剤の使用量は水蒸気賦活物の重量の1~25倍量、好ましくは2~6倍量が望ましい。また、目的とする活性炭を得る他の方法として、炭素質原料を炭化した後、酸化処理し、さらにアルカリ賦活する方法がある。すなわち石炭、ヤシガラ、オガクズ、樹脂、カーボンファイバー、カーボンブラック等の炭素質原料を300℃以上の温度で炭化し、得られる炭素質を、酸化処理する。酸化処理は水蒸気賦活等の手段を用いることもできるが好ましくは空気などの酸素、中でも酸素濃度が2~50%、好ましくは5~15%程度の酸素含有ガスの存在する雰囲気下で熱処理、または、王水、硫酸、硝酸などの酸で通常1~90%、好ましくは30~70%の濃度条件を用いて湿式酸化することにより、炭素質に全酸素濃度1~30%、好ましくは10~20%の酸素を付加する。あるいはこれらの操作を前述した水蒸気賦活の後に行ってもよい。このように炭素質材料を炭化した後、酸化処理し、さらにアルカリ賦活する事によっても、本発明の活性炭を得ることができる。

【0015】このようにして得られる本発明の活性炭は前記した種々の用途に用いることが可能であり、上水用、排水処理用、食品精製用等に、そのまま、あるいは他の活性炭と組み合わせて用いることができる。また、キャパシター等に成型加工する場合には、通常知られている方法を適用することが、可能である。すなわち、ポリ四フッ化エチレン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、セルロースなどのバインダーとして知られている物質を1~数%加えて良く混合した後、金型に入れて、加圧成形したり、必要に応じては加圧成形時に熱を加えることも可能である。

【0016】また、電極成形時に、導電性カーボンブラックその他の導電性物質を添加し、電極の抵抗を低下させても良い。これは、分極性電極の内部抵抗を低減させて電極の体積を有効に使用するためである。

【0017】

【実施例】以下に実施例を示し、更に本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、下記実施例より限定されるものではない。

【実施例1】瀝青炭炭化物を1000℃で水蒸気賦活して得られた比表面積1085 m²/gを有する活性炭粉末240gを1320gの水酸化カリウムが溶けた50%濃度水溶液に浸漬した。その後、このスラリーを縦型炉に入れて窒素雰囲気下、650℃に昇温、60分保持した後、室温に冷却した。水洗を7回実施した後、乾燥

機に入れて115℃で乾燥し、得られた活性炭を200 μm 以下に粉碎した。この活性炭の窒素吸着量から求めた全比表面積は、1755 m^2/g 、窒素吸着等温線から求める細孔分布における細孔直径20 Å以上の比表面積が1310 m^2/g であり、細孔直径20 Å以上の比表面積と全比表面積との比が0.30以上であった。

【0018】得られた活性炭1gに四フッ化エチレン粉末0.02gを加え、良く混合した後、日本分光製油圧プレスで直径20mm、厚さ1.5mmになるように加圧成型し、円盤状の電極を得た。この方法で作成した2枚の電極の間に三菱化成(株)製のポリエチレン製セパレータを入れた後、集電体に使う白金版2枚で全体を挟み込み、さらに、集電体、ペレット、セパレータが良く接触するように一番外側から2枚の厚さ5mmで4個のボルト孔を持つテフロン版で挟み込んだ。こうして得たキャパシタ電極部を、ビーカー内に入れた30重量%の硫酸につけ、電極に付着している空気泡を除いて、電気二重層キャパシタを作った。北斗電工製充放電装置と千野製作所製X-Tレコーダーを使用して、-20℃以下において、約860mA定電流充放電サイクルテストを10回繰り返して、電気容量を測定した。放電カーブから常法にて求めた電気量の平均値を作成したキャパシタの電気量とした。上記測定条件における電気量を表-1に示した。

【0019】〔比較例1〕実施例1において、瀝青炭炭化物の粉碎品240gを480gの水酸化カリウムが溶けた水溶液に浸せきした以外は、実施例1と同様にして

実験を行った。得られた活性炭の窒素吸着量から求めた全比表面積は、1875 m^2/g 、窒素吸着等温線から求める細孔分布における細孔直径20 Å以上の比表面積が105 m^2/g であった。この活性炭の電気量を表-1に示した。

【0020】〔実施例2〕実施例1において、瀝青炭炭化物を400℃、酸素濃度10%のガスで酸化処理することにより、全酸素濃度を6から18%に向上させ、得られた炭素質物質の粉碎品240gを1200gの水酸化カリウムが溶けた50%濃度水溶液に浸せきした以外は、実施例1と同様にして実験を行った。得られた活性炭の窒素吸着量から求めた全比表面積は、3035 m^2/g 、窒素吸着等温線から求める細孔分布における細孔直径20 Å以上の比表面積が1810 m^2/g であった。この活性炭の電気量を表-1に示した。

【0021】〔比較例2〕実施例1において、瀝青炭炭化物の粉碎品480gを2640gの水酸化カリウムが溶けた50%濃度水溶液に浸せきし、650℃での保持時間が0分である以外は、実施例1と同様にして実験を行った。得られた活性炭の窒素吸着量から求めた全比表面積は、2997 m^2/g 、窒素吸着等温線から求める細孔分布における細孔直径20 Å以上の比表面積が773 m^2/g であった。この活性炭の電気量を表-1に示した。

【0022】

【表1】

表-1

	全比表面積 (SBET) [m^2/g]	20 Å以上の 比表面積 [m^2/g]	-20℃ 860mA での電気量 [C/g]	同 左 [C/g]
実施例1	1755	1310	9.5	2.8
比較例1	1875	105	4.4	2.4
実施例2	3035	1810	13.0	3.7
比較例2	2997	773	8.2	3.1

【0023】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、従来より大きい静電容量をもつ電気二重層キャパシタを提供

することができる。その結果、用途をモーターの補助電源等の大きい放電電流が求められる分野にまで拡大することができ、工業的利用上の価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 吉野 良雄

北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱

化学株式会社黒崎事業所内